

Bibliographic Information

Separation of m-dichlorobenzene. Kiba, Tomohito; Arimoto, Shuichi; Sakumoto, Seiichi; Nishida, Takeshi. (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1978), 3 pp. CODEN: JKXXAF JP 53044528 19780421 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 76-119027 19761005. CAN 89:75309 AN 1978:475309 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind No.</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
	<u>Date</u>		
JP 53044528 1976-119027	A2 19761005	19780421	JP
JP 57004614	B4	19820127	

Priority Application

JP 1976-119027 19761005

Abstract

M-Cl₂C₆H₄ was sep'd. from Cl₂C₆H₄ mixts. by sulfonation with 70-100 wt.% H₂SO₄, removal of unreacted materials, and hydrolysis with 50-90 wt.% H₂SO₄ under pressures. Thus, 147 g a Cl₂C₆H₄ mixt. contg. 67% m- and 33% p-Cl₂C₆H₄ was heated with 691 g 95% H₂SO₄ for 5 h at 100°, pptd. p-Cl₂C₆H₄ was removed, the remaining H₂SO₄ layer was washed with hexane, 207 g H₂O was added, and the mixt. was autoclaved 6 h at 180° to give 95.3% m-Cl₂C₆C₄ (purity 99.2%).

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—44528

⑪Int. Cl.³
C 07 C 25/04
C 07 C 17/38 //
C 07 C 143/40

識別記号

⑫日本分類
16 C 21

⑬内整理番号
7330—43

⑭公開 昭和53年(1978)4月21日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全3頁)

⑮m-ジハロゲン化ベンゼンの分離方法

⑯特 願 昭51—119027

⑰出 願 昭51(1976)10月5日

⑱発明者 木場友人

大牟田市上白川町2丁目308番
地

同 有本州一

大牟田市淨真町117番地

⑲発明者 作本誠一

大牟田市馬場町111番地

西田武士

福岡県三池郡高田町渡施265番
地

⑳出願人 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2
番5号

明細書

1. 発明の名称

m-ジハロゲン化ベンゼンの分離方法

2. 特許請求の範囲

1. m-ジハロゲン化ベンゼンを含むハロゲン化ベンゼン混合物を不活性ガスの存在または不存在下、微波70～100多(重量)の強度でスルホン化し未反応物質を分離後強度50～90多(重量)で加圧下に加水分解することを特徴とするm-ジハロゲン化ベンゼンの分離方法。

2. ハロゲン化ベンゼン混合物がジクロルベンゼン異性体混合物である特許請求の範囲第1項の万能

3. 発明の詳細な説明

本発明はm-ジハロゲン化ベンゼンを含むハロゲン化ベンゼン混合物からm-ジハロゲン化ベンゼンを分離する方法に関する。さらに詳しくはm-ジハロゲン化混合物を含むハロゲン化ベンゼン混合物を強度100多以下の強度でスルホン化し未反応物質を分離後加圧下に加水分解してm-ジハロゲン化ベンゼンを分離する方法に関する。

一般にベンゼンのハロゲン化換体例えばモノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンおよびトリクロルベンゼンまたはそれ以上のポリクロルベンゼンの混合物は蒸留によつて分離することが可能であるが、ジクロルベンゼン異性体の分離、特にm-異性体とp-異性体との分離は沸点差が小さく通常の蒸留によつては困難である。

また結晶化による分離法は得られるm-ジクロルベンゼンの純度が不十分であり、実用化し難い。分子篩を使用する技術も分子篩の再生の困難さとその高価格のため工業的にはほとんど満足ゆくものではない。ジクロルベンゼンを異性化し、ついで未反応のp-ジクロルベンゼンを蒸留で分離したのち、脱異性化して高純度m-ジクロルベンゼンを得る方法もあるが工程の複雑さと異性化剤が高価であることから経済性に乏しい。又最近抽出蒸留による分離法が知られる様になつたが、抽出溶剤として具備すべき特性、すなわち分離能、安定性、安全性、価格などを全て満足する溶剤は見い出されておらず、工業的技術としては不十分

でり、実用化は難しい。

一方発煙硫酸により0℃でスルホン化し、希釈して加水分解することによりヨージクロルベンゼンを得る方法も知られているが、スルホン化剤である発煙硫酸が高価であり、しかも腐蝕の再生利用が容易でなく非経済的である。又通常の加水分解では温度、硫酸濃度など条件を最適としてもヨージクロルベンゼンの回収率が低くタール状物の生成が多いなど問題がある。

本発明者らはこれらの点について種々検討を重ねた結果、濃度100%以下の硫酸でスルホン化することによりヨージクロルベンゼンが反応することなく、ヨージクロルベンゼンはほぼ定量的にスルホン化され、その後加圧下で加水分解することによりヨージクロルベンゼンのみ極めて取率よく加水分解され、高純度のヨージクロルベンゼンを得ることが出来ることを見い出し、本発明をするに至つた。

本発明方法の適用対象物としてはヨークおよびヨージ置換体のほかにモノ置換体、ヨージ置換体、

トリーやそれ以上の置換体が混在していてもよいが、これらはらかじめ蒸留によつて分離しておく方が得策である。

モノ置換体、ヨージ置換体、およびトリーやまたはそれ以上の置換体のうちある異性体は本発明の方法のスルホン化反応においてスルホン化を受け、ヨージ体およびトリーやまたはそれ以上の置換体の一部の異性体は加水分解反応により脱スルホン化せず、モノ置換体は脱スルホン化してヨージ置換体と共に遊離してくることがあるが、これは前記の通り蒸留により簡単にヨージ置換体から分離することが出来る。

またスルホン化反応はニトロベンゼン、アセトニトリル等のような不活性溶媒の存在下において行なうことも出来る。スルホン化に使用する硫酸は濃度70~100%、好ましくは90~98%、使用量はヨージ置換体く及び他のスルホン化を受けるヘロゲン化ベンゼンが共存する場合はそれらの合計)に対し3~15倍モル好ましくは10倍モル前後が適当である。

スルホン化反応の濃度及び時間は上記およびこれらの条件によつて適宜決定されるが、一般的には50~150%好ましくは100%前後で3~10時間反応させることにより達成される。

スルホン化反応終了後未反応の油層を分離して、少量の精蒸、例えばユーヘキサンなどで硫酸層を洗浄する。

洗浄後の硫酸層は水を添加して硫酸濃度を50~90%、好ましくは70~80%に調整したのち、加圧下で加水分解する。分解濃度、時間は各々150~220%, 3~10時間、好ましくは180~200%, 5~6時間が適当である。

加水分解後冷却して遊離したヨージ置換体と分離し、ついで少量の水で洗浄後、乾燥する。必要であれば蒸留を行なう。

この様にして得られるヨージ置換体の純度は通常98%以上である。

加水分解後の硫酸層は再生して所定濃度まで調整後スルホン化に供し、再利用する。

本発明方法によれば経済上、安全衛生上また

實用上等各点で有利な100%濃度以下の硫酸を使用し、一方加水分解後の腐蝕性は繰り返し使用が容易にでき、コストの大巾低減が可能となつた。又加圧下で加水分解することにより、メタジ置換体の回収率がほとんど理論値に近くタール生成などの現象がなく、目的物の品質が極めて良好である。

次に本発明を実施例をもつて具体的に説明する。しかしながら本発明が実施例のみに制約されるものでないことは言うまでもない。

実施例1

ヨージクロルベンゼン67g、ヨージクロルベンゼン33gからなる混合ヨージクロルベンゼン147gに95%硫酸691gを加えて100%で5時間加熱、攪拌しスルホン化した。その後、反応液を常温まで冷却し、析出していくヨージクロルベンゼンを分離した。ヨージクロルベンゼンは少量の水で洗浄後、減圧脱水し乾燥した。純度98.7%のヨージクロルベンゼン48.8gが得られた。
(収率99.3%)

作したのち、硫酸層に水 16.5 ℥ を添加し 17.0 ℥、7 時間加熱、搅拌して加水分解し、以下実施例 1 と同様に処理して純度 98.1 % のヨージクロルベンゼン 84.5 ℥ を得た（收率 94 %）。

実施例 3

実施例 2 と同様な混合ジクロルベンゼン 14.7 ℥ をエトロベンゼン 37.0 ℥ に溶解した後、98 % 硫酸 9.00 ℥ を加え 13.0 ℥ で 8 時間加熱、搅拌してスルホン化した。冷却後水 32.0 ℥ を添加し、有機層を分離したのち実施例 1 と同様に通気して残存するニトロベンゼン、ヨージクロルベンゼンを除去し、18.0 ℥ で 6 時間加水分解した。

以下実施例 1 と同様に処理して純度 98.3 % のヨージクロルベンゼン 85.3 ℥ を得た（收率 95.1 %）。

特許出願人 三井東洋化学株式会社

硫酸層はヨー・ヘキサンで数回洗浄後、12.0 ℥ で 5 分間通氣して残存するヨー・ヘキサン、ヨージクロルベンゼンを除去した。ついで水 20.7 ℥ を徐々に添加したのち、ガラス製封管に充填した。

封管はオートクレーブ内で 18.0 ℥ で 6 時間加熱、搅拌して加水分解した。冷却後、封管から内物を取り出し、ヨージクロルベンゼンを硫酸層から分離し、水洗、乾燥した。この様にして純度 99.2 % のヨージクロルベンゼン 95.3 ℥ が得られた（收率 96.0 %）。

加水分解後の硫酸は 9.5 % まで再生、上記同様にスルホン化を供した。以後、同様な操作を行なつて得られたヨージクロルベンゼンの純度、收率とも上記結果とは程一致した。

実施例 2

ヨージクロルベンゼン 10 %、ヨージクロルベンゼン 60 %、ヨージクロルベンゼン 30 % からなる混合ジクロルベンゼン 14.7 ℥ と 95 % 硫酸 74.3 ℥ との混合物を 12.0 ℥ で 6 時間加熱、搅拌してスルホン化した。以下実施例 1 と同様に操